

JP5509033T

Patent number: JP5509033T

Publication date: 1993-12-16

Inventor:

Applicant:

Classification:





- international: **B01D53/94; B01J23/00; B01J23/58; B01J23/63; B01J23/656; B01J23/89; F02B3/06; B01D53/94; B01J23/00; B01J23/54; B01J23/89; F02B3/00; (IPC1-7): B01J23/64; B01J23/64; B01D53/36; B01D53/36; B01D53/36; B01D53/36; B01J23/64; B01J23/64**

- european: **B01D53/94K2C; B01J23/00; B01J23/58; B01J23/63; B01J23/656B; B01J23/89G4**

Application number: JP19910513200T 19910724

Priority number(s): FR19900009502 19900725

Also published as:

 WO9201505 (A1)
 EP0540635 (A1)
 FR2665089 (A1)
 EP0540635 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP5509033T

Abstract of corresponding document: **FR2665089**

The invention relates to catalysts for the treatment of combustion gases. The catalysts include an active phase of the perovskite type having the general formula: $LxL'1-xMyM'zPHI1-y-zO3$, wherein L is an element selected amongst lanthanides and rare earths, L' is an element selected amongst Sr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, Rb or Na; M is a transition metal selected amongst Cr, Mn, Fe, Co, Ni or Cu; M' is at least one metal selected amongst Pt, Ru, Pd, Rh; PHI is a cationic lacuna; $0 < x < 0.5$, $0.85 < y \leq 1$, $0 \leq z < 0.08$, with $0.85 < y + z \leq 1$. The catalysts of the invention are particularly useful for purifying exhaust gas from diesel engines, particularly for the removal of soot.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報 (A)

平5-509033

⑬ Int. Cl.

B 01 J 23/84
B 01 D 53/36

識別記号

1 0 4 A
Z A B
1 0 4 A

庁内整理番号

8017-4G
8042-4D
8042-4D 改

審査請求 未請求
予備審査請求 有

⑭ 公表 平成5年(1993)12月16日

部門 (区分) 2 (1)

(全 8 頁)

⑮ 発明の名称 後燃焼用触媒

⑯ 特 願 平3-513200

⑰ 出 願 平3(1991)7月24日

⑱ 翻訳文提出日 平5(1993)1月22日

⑲ 国際出願 PCT/FR91/00609

⑳ 国際公開番号 WO92/01505

㉑ 国際公開日 平4(1992)2月6日

優先権主張 ㉒ 1990年7月25日㉓ フランス(FR)㉔ 90/09502

⑳ 発 明 者 モンソー、ローランス アニー

フランス国、エフ-60750 ショアジー オウバツク、ルー ヴイ
クトル・ユーゴー 1695

㉕ 出 願 人 スペシアリテ・エ・テクニ

フランス国、エフ-60240 フルーリー ラ ヌーヴィレツト ジ
イ 1

ク・ザン・トレイトマン・ド・
シユルフェース・エステーテ

エス

㉖ 代 理 人 弁理士 佐々木 宗治 外3名

㉗ 指 定 国 A T (広域特許), B E (広域特許), C H (広域特許), D E (広域特許), D K (広域特許), E S (広域特許), F R (広域特許), G B (広域特許), G R (広域特許), I T (広域特許), J P, L U (広域特許), N L (広域特許), S E (広域特許), U S

最終頁に続く

要 求 の 範 囲

1. 一般式

$L_{1-1} L'_{1-1} M_{1-1} M'_{1-1} O_{1-1} \quad (1)$

を有し、ここに

L はランタニドと稀土類から選択した元素を示し、

L' は S r, C a, B a, C e, E r, B i, R b およ
び N b から選択した元素を示し、

M は C r, M n, F e, C o, N i および C u から選
択された遷移金属を示し、

M' は P t, R u, P d, R h から選択された少な
くとも一種の金属を示し、

O はカチオンラクナ(cation lacuna)を示し、

$0 < x < 0.5$, $0.85 < y \leq 1$, $0 < z < 0.08$,
 $0.85 < r + s < 1$ であるペロブスカイト型の結晶結
構を有する触媒ガスの処理用の触媒。

2. L は L a, Y, N d, P r を示し、L' は S r を示
し、M は M n または C o を示すことを特徴とする請求項
1 記載の触媒。

3. L が L a を示すことを特徴とする請求項 1 記載の触
媒。

4. これらが押し出し圧縮によるものであることを特徴
とする請求項 1 乃至 3 の任意 1 項記載の触媒。

5. これらが支持体上に被覆されていることを特徴とす
る請求項 1 乃至 3 の任意 1 項記載の触媒。

6. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであ
ることを特徴とする請求項 5 記載の触媒。

7. M' が少なくとも P t または P d を示すことを特徴
とする請求項 1 または 6 記載の触媒。

8. M' が少なくとも R u または R h を示すことを特徴
とする請求項 1 または 7 記載の触媒。

9. $0 < x \leq 0.1$, $y + s < 1$, また $0.85 < y < 1$
であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 の任意 1 項記
載の触媒。

10. ディーゼル機関からの排気を含む燃焼ガスの処理用
であって特に次の式を有する触媒:

$L a_{0.8} S r_{0.2} M n_{0.8} P d_{0.001} O_1$

$L a_{0.8} S r_{0.2} M n_{0.8} R u_{0.001} \oplus 0.002 O_1$

$L a_{0.8} S r_{0.2} M n_{0.81} \oplus 0.01 O_1$

を使用する請求項 1 乃至 8 の任意 1 項記載の触媒の使
用。

11. ガソリン機関排気ガスの処理用であって特に次の
式を有する触媒:

$L a_{0.8} S r_{0.2} M n_{0.8} P t_{0.008} \oplus 0.002 O_1$

$L a_{0.8} S r_{0.2} M n_{0.8} R h_{0.008} \oplus 0.002 O_1$

$L a_{0.8} S r_{0.2} M n_{0.8} P t_{0.008} R h_{0.008} \oplus 0.004 O_1$

$L a_{0.8} S r_{0.2} M n_{0.89} P t_{0.001} O_1$

$L a_{0.8} S r_{0.2} M n_{0.998} P t_{0.001} R h_{0.001} O_1$

を使用する請求項 1 乃至 10 の任意 1 項記載の触媒の
利用。

12. 石油機関ダイラーからの燃焼ガスの処理に請求項

1乃至9の任意1項記載の触媒の使用。

13. ゾル-ゲル法を使用し、所要の化学当量の割合でのL、L' およびMの硝酸塩およびM'の金属物質の溶液から出発することを特徴とする請求項1乃至10の任意1項記載の触媒を製造する方法。

14. L、L' およびMの硝酸塩はくえん酸の水溶液に溶解しこれに貴金属M'の1またはそれ以上の金属物質を添加し、得られた溶液を真空中で蒸発させてゲルを形成し、このゲルを450℃で焼成し、得られた製品を粉砕して次に600℃で焼成することを特徴とする請求項14記載の方法。

15. L、L' およびMの硝酸塩はくえん酸のエチレングリコール溶液中に溶解され、これに1またはそれ以上の貴金属M'の金属物質が添加され、硝酸塩と有機化合物とは250℃での熱処理によって除去され、得られた製品は450℃で焼成され、粉砕して次に600℃で焼成されることを特徴とする請求項13記載の方法。

な貴金属を含んでいる。

本発明の目的はこれらの欠点を是正することにある。

本発明の目的は後述の触媒の1種を提供することにある。

本発明の別の目的はディーゼル機関の排気ガス処理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の別の目的はガソリン機関の排気ガス処理にこれらの触媒を使用することである。

本発明の最後の目的は本発明による触媒の製造方法である。

【発明の開示】

本発明は下記に記載の一般式を有するペロブスカイト(perovskite)型の活性剤を有する排気ガス処理用の触媒に関する。



ここに、

Lはランタニウムと珪土から選択した元素を示し、

L'はSr, Ca, Ba, Ce, K, Bi, RbおよびNaから選択した元素を示し、

MはCr, Mn, Fe, Co, NiおよびCuから選択された遷移金属を示し、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

Oはカチオンラタナ(cations lacuna)を示し、

0 < x < 0.5, 0.85 < y < 1, 0 < z < 0.0

【技術分野】

本発明は排気ガスの後燃焼用の触媒に関する。

【背景技術】

排気ガスを浄化するのに使用する触媒は2層のカチオンに分類可能である。即ち、

1) 一酸化炭素を二酸化炭素にまた炭化水素を二酸化炭素と水蒸気に転換する金属化触媒、

2) 一酸化炭素と炭化水素を酸化し窒素の酸化物を窒素に還元する還元触媒。

排気ガスを処理するのに従来から使用されている触媒は大比表面積を有しコーデライト(cordierite)骨格を有する安定化アルミナ層上にできるだけ細かく貴金属が分散された形のものである。これらの触媒は新しい時は良好な特性を示すが、貴金属のレシリングとアルミナの腐蝕の為に時間と共に劣化する。

固相体が形成され、または金属が粒子の内部または外部に分離し、または製造のモードに応じて粒子の中心部から周辺部に向けて一つの金属の濃度勾配が生じる。これらの現象は工業的生産の過程では制御困難である。

これらの全ての現象は比表面積と活性度の減少をもたらす。更に、このタイプの触媒は高価で少ない量の高価

B、0.85 < y + z < 1、である。

本発明の触媒としては、Lは好ましくはLa、Y、Nd、およびPrから選択された元素を示す。

好ましくは、L'はSr、LはLaまたはNd、またMはMnまたはCoが有利である。

本発明による触媒は各種の内燃機関からの排気ガスの処理に使用可能である。例えば、これらは石油機関がイラーからのまたは内燃機関からの排気ガスの処理に使用できる。

式(1)を有する本発明の触媒はディーゼル機関からの排気ガスの浄化に特に有用で、また特に低の酸素に有効である。重量分析および示差熱分析で得られた曲線は、低の場合、DTA曲線のみが成功的な信号を作ったがこれは触媒が不完全で部分的であることを示しているが、一方低と触媒との触媒の場合には、大規模のピークを示し、非常に良好な触媒を証明し、従って良いの触媒効果を示す。本発明の触媒の使用は更に低の点火温度と点火温度と燃焼温度の差とを目ざって減少させる。

本発明の触媒は、これらのガスが内燃機関の排気ガスプロパー、または低の燃焼による炭素の酸化物を有するガス(一酸化炭素、炭化水素または窒素酸化物)であったとしても、ガス処理に対して効果的である。

この場合少なくとも1種の貴金属とカチオンラタナとを同時に有する触媒の使用が有利である。この形式の触媒は式(1)を有するが、ここで0 < z < 0.01であ

り0.85< γ + ϵ <1である。

カチオンラケナ存在は表面に固く結合した酸素原子をもたらし、従って触媒基団の酸化還元と次に還元をもたらし、ガスの酸化および還元に必要な場合これを非常に容易にする。

本発明の触媒は、自動車の排気ガスのような若干還元性の雰囲気においても熱的に安定である。

マンガンまたはコバルトの白金による少量の置換は腐食による中毒の防止を可能として、COと炭化水素の酸化に関する触媒活性を増加する。白金は支持されていず Pt^{4+} の形のマトリックス中に包囲され、採用した製造法の為により一様である。従って、無活性の酸化物に変化することまたはアルミナに支持されている金属の場合のようなレンタリングによる活性度の減少と云うような虞はない。

マンガンまたはコバルトのルチウムによる置換は3元触媒を作るが、これはCOと炭化水素と共に重炭酸の酸化物を除去する。ペロブスカイトマトリックスの中において白金と同様にルチウムは無活性の酸化物の形では失われない。

ペロブスカイト活性相は各種の方法で合成可能である。ゾーゲル合成が特に推奨される。

最初の方法では得土、アルカリ土類および貴金属を除く遷移金属は硝酸塩の形で所定の割合で(化学当量でもそうでなくとも)導入し次にくん液の水溶液中に注

特許平5-509033 (9)

意しながら混合して溶解する。貴金属(PtとRu)はヘキサクロロ白金酸または塩化ルチニウムの形で導入する。この溶液の固形質濃度中での真空中での70℃での乾燥によってゲルの形成が生じる。ゲルは次に450℃で焼成するが、酸化物の形成が強い発熱性であるために温度は局所的な過熱を防止する為にゆっくりと上昇(5℃/h)させる。得られた固体生成物は次に粉碎して良好な粉砕成長を行わせ残留有機物を除去するために6時間600℃で再度焼成する。

第2の方法では、得土、アルカリ土類および貴金属を除く遷移金属は硝酸塩の形で所定の割合で(化学当量でもそうでなくとも)エチレングリコールに溶解したくん液溶液中に導入する。貴金属はヘキサクロロ白金酸および塩化ルチニウムの形で導入する。一様化した後、混合物は250℃程度の温度に加熱して大部分の硝酸根と有機化合物分とを除去する。得られた固体生成物を最初450℃に次に600℃に6時間焼成する。

第2の焼成の温度は両方法においてクリティカルである。600℃よりも低いと所望の物質が形成されない。600℃よりも高いと、若干のレンタリングが生じて比表面積が減少して触媒の活性の低下をもたらす。

これらの方法の使用は、酸化物または酢酸塩混合物のの方法に比較して高い比表面積を得ることを可能とする。

触媒は押し出した形でまたはコーブエライトのような耐火物で作られたハニカムの上に比較させて使用できる。

$$N_2 = 74.76\% \text{ を有し、} \\ VVH = 1000000 \text{ H}_2 - 1$$

例1

本例は次の一般式を有する酸化触媒の特性を示す：

$$La_{0.1} Sr_{0.2} Mn_{0.7} Pt_{0.01} O_3$$

この触媒は上述の第2の方法を使用して準備した。例1はガス中に存在するCOと炭化水素(HC)を共々50%および98%を炭化するのに必要とする温度の値を示す。比較の為に球状アルミナ上の白金(重量で0.3%)で調成される触媒の特性も示す。

表1

触媒	
1	Pt/Al_2O_3
2	$La_{0.1} Sr_{0.2} Mn_{0.7} O_3$
3	$La_{0.1} Sr_{0.2} Mn_{0.7} O_3 \oplus 0.1 O_2$
4	$La_{0.1} Sr_{0.2} Mn_{0.7} Pt_{0.001} O_3$
5	$La_{0.1} Sr_{0.2} Mn_{0.7} Pt_{0.005} \oplus 0.002 O_2$

(表1続)

	C ₆₀ H ₁₂	C ₁₀ H ₈	C ₁₀ H ₆	C ₁₀ H ₄
1	310℃	>350℃	310℃	445℃
2	400℃	>350℃	310℃	400℃
3	310℃	>350℃	310℃	405℃
4	310℃	450℃	345℃	371℃
5	310℃	371℃	320℃	381℃

20乃至30mmの厚さの厚さの高度に一様な沈着を作るインプレグネーション法は活性相の合成の後ウエット相においてプラネタリーグラインダー中で12時間の粉砕によってスラッジを形成すると言うこととなる。支持体は次に乾燥中に浸して次に水分を除去する。圧縮空気によって過熱の障害を防止する。インプレグネートした支持体は600℃の温度で焼成する。最終的な触媒は、各化合物毎にインプレグネーション段階を必要とするアルミナ上へ比置させた貴金属から成る触媒の場合とは相違して1回のインプレグネーション工程で得られる。

本発明は、触媒が貴金属を非常に僅かに有するまたは全然ないことで区別されるがこれは白金酸の結晶および貴金属の価格に関連して非常に有利である。

(実施例)

本発明を以下の例を利用して更に詳細に説明する。例1乃至例3はガソリン機関排気ガスへの本発明による触媒の効果を示す。試験は以下の条件の下に行った。

触媒は長さ2mm、長さ2mmの押し出しの形であり、

ガスは次の組成、H₂O=10%

CO₂=13%

CO=1.25%

C₃H₈=400ppm

NO=2000ppm

O₂=0.75%

これらの結果は、良好な結果がカチオンラクナとマンガンを部分的に置換した貴金属を同時に有する活性相によって得られることを示している。

例2

この例は3方向触媒を作る為、 NO_x の還元に関してM陽イオン置換ラクナに付随するルテニウムと白金と白金またはパラジウムに付随するルテニウムとラクナ的作用を示す。

表IIは試験した触媒の成分を示す。

表II

触媒	成分
2	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NdO}_3$
3	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$
7	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}\text{O}_3$
8	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pt}_{0.09}\text{O}_3$
9	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pt}_{0.008}\text{O}_3$
10	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$
11	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.008}\text{Ru}_{0.008}\text{O}_3$

表IIはこの各種の触媒で得られた結果をまとめたものである。

特許平5-509033 (4)

表III

触媒	C CO2%	C HC%	C 300%
2	>150℃	400℃	-
3	300℃	415℃	412℃
7	>150℃	405℃	520℃
8	480℃	400℃	360℃
9	360℃	360℃	360℃
10	370℃	350℃	345℃
11	470℃	420℃	385℃

マトリックス中へのルテニウムの導入が NO_x の減少をもたらす。ルテニウムと白金とカチオンラクナまたはルテニウムとパラジウムまたはロジウムと白金およびカチオンラクナの間で置換は3方向触媒を得ることを可能とすることが明らかである。

触媒7と9との結果は白金グループのサイトBにあるカチオンラクナに付随する白金グループからの金属の減少を含む触媒はラクナを含まないものよりも良好な特性を示すことを示している。

例3

この例は若干の触媒に対するスタート温度を示す。

表IV

触媒	CO	HC	NO
a	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$		
b	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.008}\text{O}_3$		
c	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.008}\text{O}_3$		
d	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.01}\text{O}_3$		
e	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.01}\text{O}_3$		
f	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pt}_{0.008}\text{O}_3$		
g	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pt}_{0.008}\text{O}_3$		
h	$\text{La}_{0.08}\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$		
i	$\text{La}_{0.08}\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.9}\text{Ru}_{0.01}\text{Pd}_{0.01}\text{O}_3$		
j	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.008}\text{Ru}_{0.008}\text{O}_3$		
k	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.998}\text{Pt}_{0.001}\text{Ru}_{0.0001}\text{O}_3$		
* 900℃で空気中で5時間焼成させた触媒			
(注の符号)			
	CO	HC	NO
a	200℃	200℃	-
b	150℃	150℃	-
c	150℃	200℃	-
d	183℃	183℃	-
e	312℃	232℃	-
f	150℃	150℃	-
g	160℃	200℃	-
h	140℃	135℃	-
i	150℃	170℃	-
j	130℃	230℃	230℃
k	180℃	210℃	200℃

スタート温度は、触媒が熱的な活性化の進行の程度に関係なしに支持された金属の触媒と比較して同一程度かこれよりも若干良好である。

COと炭化水素の酸化反応のスタート温度に関する最良の結果は貴金属とカチオンラクナの間を有する触媒によって得られる。

例4：触媒の構造

固定は70重量%のカーボンブラックと15%のガスオイルと15%のエンジンオイルを含む合成で成った。触媒のみのおよび試験のための触媒と空気に適合した体(体/触媒の比は15重量%)に関する示差熱分析(DTA)を実施した。得られた曲線の解析によって2個のピークがあることが判明した。

下表は第1および第2個ピークの頂点にそれぞれ対応する温度 T_1 と T_2 および触媒の終点温度 T_3 を示す。

触媒なし	T_1	T_2	T_3
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NdO}_3$	258	270	720
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.008}\text{O}_3$	275	280	590
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{Pt}_{0.008}\text{Ru}_{0.008}\text{O}_3$	275	280	590

触媒は貴金属なしの触媒がその分子にBサイトのカチオンラクナを含んでいる時は更に活性になることを示している。

例5

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	880	870	730
La _{0.8} Sr _{0.12} Nd _{0.999} Pd _{0.001} O ₂ 800℃	825	840	860
La _{0.8} Sr _{0.12} Nd _{0.999} Pd _{0.001} O ₂ 800℃	820	850	875
La _{0.8} Sr _{0.12} Nd _{0.9} Pd _{0.008} φ 0.002 O ₂ 900℃	805	835	875
La _{0.8} Sr _{0.12} Nd _{0.9} Pd _{0.008} φ 0.002 O ₂ 800℃	800	800	880

ラネウム付の触媒は価値な貴金属、好ましくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の触媒はまた600℃で焼成した触媒が900℃で焼成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

例6

	T ₁	T ₂	T ₃
触媒なし	880	870	730
La _{0.8} Sr _{0.12} Nd _{0.999} Pd _{0.001} O ₂	820	850	875
La _{0.8} Sr _{0.12} Nd _{0.9} Ru _{0.1} O ₂	805	890	810
La _{0.8} Sr _{0.12} Nd _{0.999} Pt _{0.001} O ₂	805	860	880

この結果はサイトBの金属原子に置換したパラジウム

要 約

本発明は脱炭ガスの処理用の触媒に関する。この触媒は一般式 $L'_{1-x} M_y M'_z$ の $1-y-z$ O₂ を有するペロブスカイト型の活性物を有し、ここでLはランタニウムと土壌から選定された元素であり、L'はSr、Ca、Ba、Ce、K、Bi、RbまたはNbから選定された元素であり、MはCr、Mn、Fe、Co、NiまたはCuから選定された遷移金属であり、M'はPt、Ru、Pd、Rhから選定された少なくとも1種の金属であり、φはカチオンラタナ (cation lacuna) であり、 $0 \leq 1-x < 0.5$ 、 $0.85 < y \leq 1$ 、 $0 \leq z < 0.08$ 、 $0.85 < y+z \leq 1$ である。本発明の触媒は特に低酸素に於いてディーゼル機関からの排気ガスの浄化に特に有用である。

特表平5-509033 (5)
を有する触媒がルテニウムまたは白金で置換したものよりも活性度が低いことを示している。

補正書の訂正文提出書 (特許法第184条の8)

平成 5年 1月22日

特許庁長官殿

1. 特許出願の表示

PCT/FR91/00609

2. 発明の名称

脱炭使用触媒

3. 特許出願人

名 称 スペシャルリチ・エ・テクニク・ザン・トレイトマン・
ド・シムルフェース・エスターナエス

4. 代理人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目19番10号
第8セントラルビル
電話 東京(03)3580-1926 (代表)
氏 名 弁護士(0127) 佐々木 宗治

5. 補正書の提出年月日 1992年 4月 3日
および1992年10月21日

6. 添付書類の目録

(1) 補正書の訂正文

1通

スタート温度は、触媒が熱的な活性化の進行の有無に關係なしに支持された金属網の温度に比較して同一程度かこれよりも若干良好である。

COと酸化水素の酸化反応のスタート温度に関する最良の触媒は貴金属とカチオンラタナの間を有する触媒について得られる。

例4: 触媒の調製

測定は70重量%のカーボンブラックと15%のガスオイルと15%のエンジンオイルを含む合成で行った。触媒のみおよび試験のための触媒と炭素に混合した触媒(炭/触媒の比は15重量%)に関する示差熱分析(DTA)を実施した。得られた曲線の解析によって2個の顕著ピークがあることが判明した。

下表は第1および第2顕著ピークの頂点に夫々対応する温度 T_1 と T_2 および燃焼の終点温度 T_3 を示す。

	T_1	T_2	T_3
触媒なし	350	470	720
$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.9} O_3$	375	480	880
$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.9} O_3 \quad \phi_{0.001} O_2$	375	480	880

表は貴金属なしの触媒がその分子にBサイトのカチオンラタナを含んでいる時は更に活性になることを示している。

請求の範囲

1. 一般式



を有し、ここに、

Lはランタニドと希土類から選択した元素を示し、

L'はSr, Ca, Ba, Ce, Er, Bi, RbおよびNbから選択した元素を示し、

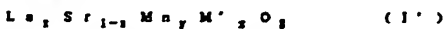
MはCr, Mn, Fe, Co, NiおよびCuから選択された遷移金属を示し、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

ϕ はカチオンラタナ(cation lacuna)を示し、

$0 \leq 1-x < 0.5$, $0.85 < y \leq 1$, $0 \leq z < 0.08$, $0.85 < y+z < 1$ であるペロブスカイト型の活性相を有する燃焼ガスの処理用の触媒。

2. 一般式



を有し、ここに、

M'はPt, Ru, Pd, Rhから選択された少なくとも1種の金属を示し、

$0 \leq 1-x \leq 0.5$, $0.85 < y \leq 1$, $0 \leq z < 0.08$, $y+z=1$ であるペロブスカイト型の活性相を有する燃焼ガスの処理用の触媒。

3. LはLa, Y, Nd, Prを示し、L'はSrを示し、MがMoまたはCoを示すことを特徴とする請求項

特表平5-509033 (6)

例5

	T_1	T_2	T_3
触媒なし	350	470	720
$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.999} Pd_{0.001} O_3$ 800℃	325	560	880
$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.999} Pd_{0.001} O_3$ 800℃	380	480	575
$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.9} Pd_{0.008} \phi_{0.001} O_3$ 800℃	305	525	875
$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.9} Pd_{0.008} \phi_{0.003} O_3$ 800℃	290	490	860

ラタナ付きの触媒は価値かな貴金属、好ましくは1%以下の存在で更に活性度が上がる。図示の結果はまた600℃で焼成した触媒が900℃で焼成したそれよりも良好な特性を有することを示している。

例6

	T_1	T_2	T_3
触媒なし	350	470	720
$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.999} Pd_{0.001} O_3$	280	480	475
$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.9} Nd_{0.1} O_3$	305	480	810
$La_{0.8} Sr_{0.2} Nd_{0.999} Pt_{0.001} O_3$	295	465	880

この結果はサイトBの金属原子に置換したパラジウム

記載の触媒。

4. LがLaを示すことを特徴とする請求項3記載の触媒。

5. これらが押し出し成形によるものであることを特徴とする請求項1乃至4の任意1項記載の触媒。

6. これらが支持体上に設置されていることを特徴とする請求項1乃至4の任意1項記載の触媒。

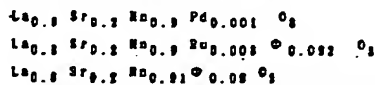
7. 支持体は耐火物または金属で作られたハニカムであることを特徴とする請求項6記載の触媒。

8. M'が少なくともPtまたはPdを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任意1項記載の触媒。

9. M'が少なくともRuまたはRhを示すことを特徴とする請求項1乃至7の任意1項記載の触媒。

10. $0 < x \leq 0.01$, $y+z < 1$, また、 $0.85 < y < 1$ であることを特徴とする請求項1または3乃至9の任意1項記載の触媒。

11. ディーゼル機関からの排気を含む燃焼ガスの処理用であって特に次の式を有する触媒:



を使用する請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の使用。

12. ガソリン機関燃焼ガスの処理用であって特に次の式を有する触媒:

特表平5-509033 (7)

国際調査報告

La_{0.8} Sr_{0.2} Na_{0.9} Pt_{0.008} ○ 0.002 O₃
 La_{0.8} Sr_{0.2} Na_{0.9} Pb_{0.008} ○ 0.002 O₃
 La_{0.8} Sr_{0.2} Na_{0.9} Pt_{0.008} Pb_{0.008} ○ 0.004 O₃
 La_{0.8} Sr_{0.2} Na_{0.9} Pt_{0.01} O₃
 La_{0.8} Sr_{0.2} Na_{0.9} Pt_{0.001} Pb_{0.001} O₃
 を使用する請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の
 使用。

13. 石油精製ダイザーからの脱炭ガスの処理に請求項1乃至10の任意1項記載の触媒の使用。

14. ゾル-ゲル法を使用し、所要の化学量割合でL、L'およびMの金属塩およびM'の先駆物質の溶液から出発することを得とする請求項1乃至10の任意1項記載の触媒を製造する方法。

15. L、L'およびMの金属塩はくえん酸の水溶液に溶解しこれに貴金属M'の1またはそれ以上の先駆物質を添加し、得られた溶液を真空中で濃縮させてゲルを形成し、このゲルを450℃で焼成し、得られた製品を粉砕して次に600℃で焼成することを得とする請求項14記載の方法。

16. L、L'およびMの金属塩はエチレングリコール中へのくえん酸の溶液に溶解され、これに1またはそれ以上の貴金属M'の先駆物質が添加され、調整分と有機化合物分とは250℃での熱処理によって除去され、得られた製品は450℃で焼成し、粉砕して次に600℃で焼成することを得とする請求項14記載の方法。

INTERNATIONAL PATENT COOPERATION TREATY (PCT) No. 100/100000		
DPC: 50/12/25: 50/12/25		
CLASSIFICATION CLASSIFICATION SYMBOL 1 CLASSIFICATION SYMBOL 2		
DPC: 50/12/25: 50/12/25		
CLASSIFICATION SYMBOL 1 CLASSIFICATION SYMBOL 2		
CLASSIFICATION SYMBOL 3 CLASSIFICATION SYMBOL 4		
CLASSIFICATION SYMBOL 5 CLASSIFICATION SYMBOL 6		
CLASSIFICATION SYMBOL 7 CLASSIFICATION SYMBOL 8		
CLASSIFICATION SYMBOL 9 CLASSIFICATION SYMBOL 10		
CLASSIFICATION SYMBOL 11 CLASSIFICATION SYMBOL 12		
CLASSIFICATION SYMBOL 13 CLASSIFICATION SYMBOL 14		
CLASSIFICATION SYMBOL 15 CLASSIFICATION SYMBOL 16		
CLASSIFICATION SYMBOL 17 CLASSIFICATION SYMBOL 18		
CLASSIFICATION SYMBOL 19 CLASSIFICATION SYMBOL 20		
CLASSIFICATION SYMBOL 21 CLASSIFICATION SYMBOL 22		
CLASSIFICATION SYMBOL 23 CLASSIFICATION SYMBOL 24		
CLASSIFICATION SYMBOL 25 CLASSIFICATION SYMBOL 26		
CLASSIFICATION SYMBOL 27 CLASSIFICATION SYMBOL 28		
CLASSIFICATION SYMBOL 29 CLASSIFICATION SYMBOL 30		
CLASSIFICATION SYMBOL 31 CLASSIFICATION SYMBOL 32		
CLASSIFICATION SYMBOL 33 CLASSIFICATION SYMBOL 34		
CLASSIFICATION SYMBOL 35 CLASSIFICATION SYMBOL 36		
CLASSIFICATION SYMBOL 37 CLASSIFICATION SYMBOL 38		
CLASSIFICATION SYMBOL 39 CLASSIFICATION SYMBOL 40		
CLASSIFICATION SYMBOL 41 CLASSIFICATION SYMBOL 42		
CLASSIFICATION SYMBOL 43 CLASSIFICATION SYMBOL 44		
CLASSIFICATION SYMBOL 45 CLASSIFICATION SYMBOL 46		
CLASSIFICATION SYMBOL 47 CLASSIFICATION SYMBOL 48		
CLASSIFICATION SYMBOL 49 CLASSIFICATION SYMBOL 50		
CLASSIFICATION SYMBOL 51 CLASSIFICATION SYMBOL 52		
CLASSIFICATION SYMBOL 53 CLASSIFICATION SYMBOL 54		
CLASSIFICATION SYMBOL 55 CLASSIFICATION SYMBOL 56		
CLASSIFICATION SYMBOL 57 CLASSIFICATION SYMBOL 58		
CLASSIFICATION SYMBOL 59 CLASSIFICATION SYMBOL 60		
CLASSIFICATION SYMBOL 61 CLASSIFICATION SYMBOL 62		
CLASSIFICATION SYMBOL 63 CLASSIFICATION SYMBOL 64		
CLASSIFICATION SYMBOL 65 CLASSIFICATION SYMBOL 66		
CLASSIFICATION SYMBOL 67 CLASSIFICATION SYMBOL 68		
CLASSIFICATION SYMBOL 69 CLASSIFICATION SYMBOL 70		
CLASSIFICATION SYMBOL 71 CLASSIFICATION SYMBOL 72		
CLASSIFICATION SYMBOL 73 CLASSIFICATION SYMBOL 74		
CLASSIFICATION SYMBOL 75 CLASSIFICATION SYMBOL 76		
CLASSIFICATION SYMBOL 77 CLASSIFICATION SYMBOL 78		
CLASSIFICATION SYMBOL 79 CLASSIFICATION SYMBOL 80		
CLASSIFICATION SYMBOL 81 CLASSIFICATION SYMBOL 82		
CLASSIFICATION SYMBOL 83 CLASSIFICATION SYMBOL 84		
CLASSIFICATION SYMBOL 85 CLASSIFICATION SYMBOL 86		
CLASSIFICATION SYMBOL 87 CLASSIFICATION SYMBOL 88		
CLASSIFICATION SYMBOL 89 CLASSIFICATION SYMBOL 90		
CLASSIFICATION SYMBOL 91 CLASSIFICATION SYMBOL 92		
CLASSIFICATION SYMBOL 93 CLASSIFICATION SYMBOL 94		
CLASSIFICATION SYMBOL 95 CLASSIFICATION SYMBOL 96		
CLASSIFICATION SYMBOL 97 CLASSIFICATION SYMBOL 98		
CLASSIFICATION SYMBOL 99 CLASSIFICATION SYMBOL 100		

国際調査報告

FR 9106029
 24 43767

This patent has the same legal effect as the patent granted by the French Republic in the international patent system.
 The document is in French. The English translation is for information only.
 The European Patent Office is in no way liable for any translation errors which may occur in the course of publication.

12/10/91

Patent number and its priority date	Publication date	Patent family members	Publication date
EP-A-0255421	10-02-88	US-A-	4820678 11-01-89
US-A-4049183	20-09-77	CA-A-	1068274 12-12-78
		CA-A-	1074281 23-03-82
		DE-A-	2662251 17-04-78
		DE-A-	2445111 17-04-78
		FR-A-	2247281 09-03-78
		FR-A-	2247285 09-03-78
		GB-A-	1483783 25-10-77
		GB-A-	1483786 25-10-77
		JP-A-	5603295 05-07-78
		JP-A-	5603296 05-07-78
		KL-A-	7413250 18-04-78
NO-A-4905186	15-04-89	US-A-	4741280 22-08-83
		EP-A-	3344326 08-12-89
		JP-T-	2542344 09-03-90
EP-A-0317720	19-10-89	JP-A-	1241945 19-10-89
		US-A-	4983329 25-09-90

BEST AVAILABLE COPY

符表平5-509033(8)

第1頁の続き

④Int. Cl. 1

B 01 J 23/64

識別記号

ZAB

庁内整理番号

8017-4G

④発明者	クルティエヌ, ビエール ユー ジェーヌ	フランス国、エフ-60200 コンビエーニュ、ルー シャルル・フ アルー 6
④発明者	ジ アン, フ ア	フランス国、エフ-60200 コンビエーニュ、スクワール シャル ル・ガールニエ 3
④発明者	スリラハーユ, ウーリアンジイ ー	フランス国、エフ-80200 コンビエーニュ、スクオール カミー ユ・エス・セーシ 1